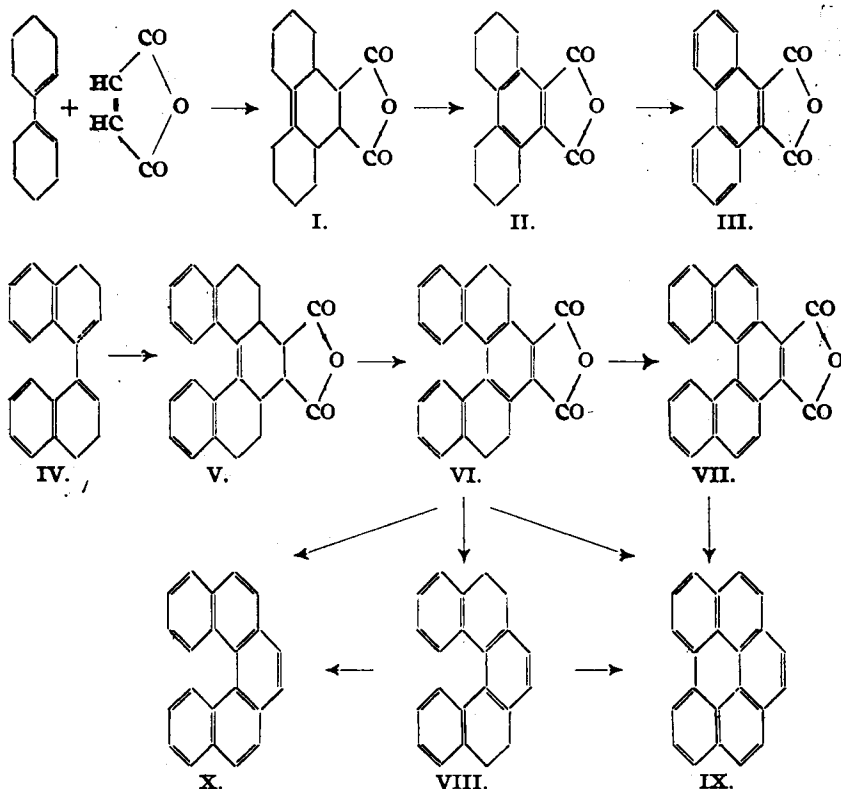


192. Hans A. Weidlich: Synthese kondensierter Ringsysteme (I. Mitteil. *).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Danzig-Langfuhr
u. d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 23. April 1938.)

Barnett und Lawrence¹⁾ wie auch Gruber und Adams²⁾ zeigten, daß Hydrophenanthrenderivate darstellbar sind durch Addition von Maleinsäureanhydrid an ein Dien vom Typ des Oktahydro-biphenyls. Während diese Reaktion glatt zu dem erwarteten Dodekahydro-phenanthren-dicarbon-säure-(9.10)-anhydrid (I) führt, gelang es Barnett und Lawrence¹⁾ nicht, auch das Δ^1 -Bisdialin-(1.1') (IV)³⁾ zu der gleichen Umsetzung zu verwenden.



Es ließ sich nun zeigen, daß auch die Bisdialine glatt im gewünschten Sinne zu reagieren vermögen, wenn das als Lösungsmittel verwandte Benzol durch ein höhersiedendes, z. B. Xylol oder Nitrobenzol ersetzt wird. Es wurden so erhalten aus Δ^1 -Bisdialin-(1.1')³⁾ das Oktahydro-3.4,5,6-di-

*) Über die Grundzüge dieser Arbeit wurde schon berichtet auf der Tagung der mittel- und ostdeutschen Chemiedozenten, Halle, 19. 10. 1935 (Angew. Chem. 48, 707 [1935]).
1) Journ. chem. Soc. London 1935, 1104.

2) Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2555 [1935].

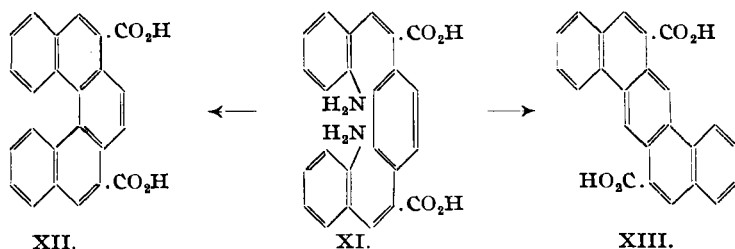
3) G. Schroeter, B. 58, 716 [1925].

benzphenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (V), Schmp. 254°, aus Δ^1 -Bisdialin-(2.2') (XIV)⁴⁾ das Oktahydro-1.2,7,8-dibenzphenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid, Schmp. 218° (XV), und aus Δ^1 -Bisdialin-(1.2') (XVIII)⁴⁾ das Oktahydro-1.2,5,6-dibenzphenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (XIX), letzteres in 2 verschiedenen Formen vom Schmp. 208° und 232°.

Die diesen Anhydriden zugrunde liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffe können direkt durch Dehydrierung mittels Selen aus den Maleinsäure-Addukten gewonnen werden; die Ausbeuten sind dabei jedoch wechselnd und unbefriedigend. Ohne Schwierigkeit gelingt ihre Darstellung, wenn der Ring, der die Carboxylgruppen trägt, zuerst mittels Broms dehydriert wird. Die dabei entstehenden substituierten Phthalsäureanhydride (II, VI, XVI, XX) werden durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Kupferpulver decarboxyliert und mit Selen, Schwefel oder Palladium-Tierkohle dehydriert.

So wird aus dem Kondensationsprodukt von Maleinsäureanhydrid an Δ^1 -Dicyclohexen-(1.1') (I)¹⁾²⁾ das Oktanthren-dicarbonsäureanhydrid-(9.10) (II), Schmp. 310°, erhalten, das bei der Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle in das von A. Jeanes und R. Adams⁵⁾ auf anderem Wege dargestellte Phenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (III), Schmp. 321°, übergeht.

Lediglich bei der Decarboxylierung des 1.2.7.8-Tetrahydro-3,4,5,6-dibenz-phenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrids (VI), Schmp. 282°, ergab sich eine Schwierigkeit, da bei den Bedingungen der Reaktion eine weitergehende Dehydrierung unter Bildung von 1.12-Benzperylen (IX) auftrat. Es wurde deshalb versucht, unter milderer Bedingungen zum Ziele zu gelangen. Bei der Decarboxylierung mit Naturkupfer C in Chinolin wurde der Kohlenwasserstoff VIII erhalten, der bei der Dehydrierung mit Palladium-Tierkohle in das gesuchte Dibenzphenanthren X übergeht. Wird das Anhydrid VI mit Palladium-Tierkohle erhitzt, so entsteht ein rotes Anhydrid (VII), Schmp. >360°, aus dem sich aber bei der Decarboxylierung mit Baryt 1.12-Benzperylen (IX) bildet. In einer Reaktion gelingt die Darstellung des



Kohlenwasserstoffes X aus dem Anhydrid VI durch Zusatz von Zinnchlorür in Stickstoffatmosphäre, wobei diese weitergehende Dehydrierung vermieden wird; es entsteht das schon von R. Weitzenböck und A. Klingler⁶⁾ sowie

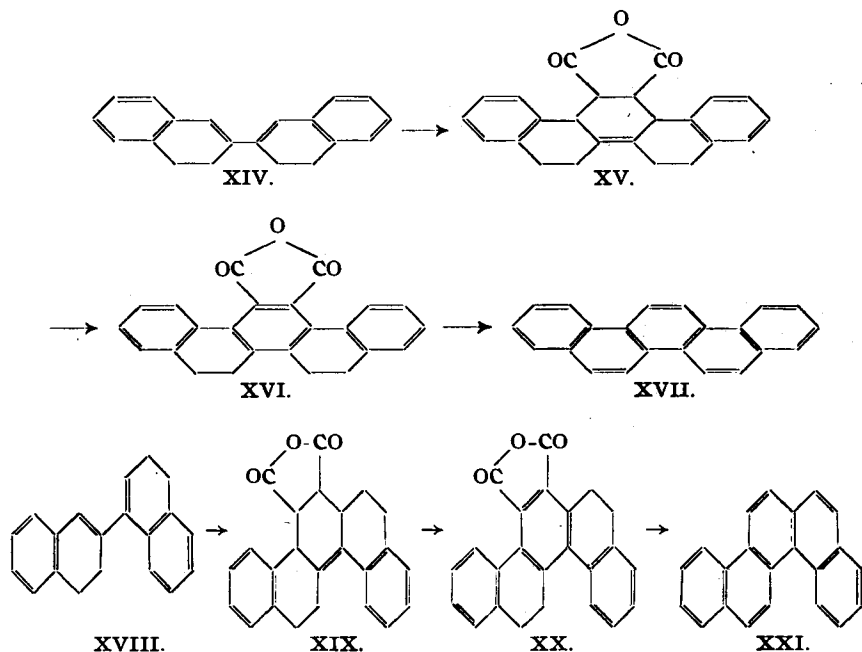
⁴⁾ Siehe vorangehende Arbeit.

⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 2608 [1937].

⁶⁾ Monatsh. Chem. **89**, 315 [1918].

von G. W. Cook⁷⁾ dargestellte 3,4,5,6-Dibenzphenanthren (X), Schmp. 177°, dessen Synthese bisher auf große Schwierigkeiten stieß. Die genannten Autoren wandten nach Art der Phenanthrensynthese von Pschorr den Ringschluß der Di-*o*-aminobenzyliden-*p*-phenylen-diessigsäure (XI) an. Dabei entsteht ein nur äußerst schwer trennbares Gemisch von 3,4,5,6-Dibenzphenanthren-dicarbonsäure-(1,8) mit 1,2,5,6-Dibenzanthracen-dicarbonsäure-(4,8) (XIII).

Bei der Übertragung der neuen Reaktionsfolge auf das 3,4,5,6-Tetrahydro-1,2,7,8-dibenzphenanthren-dicarbonsäure-(9,10)-anhydrid (XVI), Schmp. 309°, ergibt sich in guter Ausbeute 1,2,7,8-Dibenzphenanthren (Picen, XVII), Schmp. 364°. Ebenso entsteht aus 3,4,7,8-Tetrahydro-1,2,5,6-dibenzphenanthren-dicarbonsäure-(9,10)-anhydrid (XX), Schmp. 229°, das bisher noch nicht bekannte 1,2,5,6-Dibenzphenanthren (XXI), Schmp. 122°.



Sowohl das 3,4,5,6-Dibenz-phenanthren (X) wie auch das Picen (XVII) erwiesen sich bei der Prüfung auf carcinogene Eigenschaft als unwirksam⁸⁾. Beim 1,2,5,6-Dibenz-phenanthren steht diese Prüfung noch aus.

Die Arbeiten wurden ermöglicht durch ein Stipendium der Justus-Liebig-Gesellschaft und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, denen ich zu großem Dank verpflichtet bin. Der Schering A.-G. danke ich für ihre Unterstützung.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 1592.

⁸⁾ J. W. Cook, E. C. Dodds, C. L. Hewett u. W. Lawson, Proceed. Roy. Soc. London (B) 114, 272 [1934].

Beschreibung der Versuche.

Oktanthren-dicarbon säureanhydrid (II).

2.25 g Dodekahydro-phenanthren-dicarbon säureanhydrid (I), dargestellt nach Gruber und Adams²⁾, wurden mit 2.78 g Brom in Chloroformlösung umgesetzt. Beim Einengen auf dem Wasserbade krystallisierte das Oktanthren-dicarbon säureanhydrid in gelblichen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin bromfrei und farblos erhalten wurden. Schmp. 310°, Ausb. 1.6 g.

6.177 mg Sbst.: 16.94 mg CO₂, 3.43 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 75.00, H 6.25. Gef. C 74.80, H 6.21.

Phenanthren-dicarbon säure-(9.10)-anhydrid (III).

200 mg Oktanthren-dicarbon säureanhydrid wurden mit 150 mg Palladium-Tierkohle (40 %) 2 Stdn. auf 300° erhitzt, danach im Vak. destilliert. Nach einem geringen Vorlauf von Phenanthren (Schmp. 99°) ging bei 200°/0.05 mm das Phenanthren-dicarbon säureanhydrid über, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig kleine gelbliche Nadeln, Schmp. 321°, bildete. Ausb. 165 mg.

6.148 mg Sbst.: 17.39 mg CO₂, 1.86 mg H₂O.

C₁₆H₈O₃. Ber. C 77.42, H 3.23. Gef. C 77.14, H 3.38.

Δ¹-Bisdialin-(1.1') (IV).

Zu 20 g amalgamiertem Aluminium wurden 40 g Tetralon-(1) in 400 ccm Alkohol gegeben. Die Reaktion begann beim Erwärmen und blieb dann von selbst im Gang. Nach etwa 2 Stdn. wurde auf dem Wasserbade 6 Stdn. gekocht. Dann destillierte man vorteilhaft etwa 100 ccm Alkohol ab und versetzte mit 200 ccm 20-proz. Kalilauge, wobei sich zwei Schichten bildeten. Nach dem Abtrennen wurde die obere mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Erfolgte beim Versetzen mit Lauge keine Trennung der Schichten, so mußte im Extraktor anhaltend mit Äther ausgezogen werden. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielt man so 34 g einer braunen honigartigen Masse, die mit 75 ccm Eisessig 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht wurde. Die gelbe Lösung schied beim Abkühlen reichlich farblose Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren bei 141° schmolzen. Ausb. 15 g.

Oktahydro - 3.4,5.6 - dibenzphenanthren - dicarbon säure - (9.10) - anhydrid (V).

15 g Δ¹-Bisdialin-(1.1') wurden mit 12 g Maleinsäureanhydrid in 100 ccm Nitrobenzol 3 Stdn. zu schwachem Sieden erhitzt; danach wurde das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgetrieben, der feste Rückstand abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 18 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol farblose Blättchen, Schmp. 254°.

4.999 mg Sbst.: 14.805 mg CO₂, 2.530 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.86, H 5.66. Gef. C 80.81, H 5.71.

100 mg des Anhydrids wurden mit 3 ccm 6-n. KOH zum Sieden erhitzt (5 Min.) und mit Wasser verdünnt, wobei klare Lösung eintrat. Beim Ansäuern fiel die Säure

aus, die abfiltriert und im Exsiccator getrocknet wurde. Die Substanz schmolz bei 125° unter Aufschäumen, wurde dann gleich wieder fest und zeigte nun den Schmelzpunkt des Anhydrids (250°). Der aus der Säure mit Diazomethan dargestellte Methylester, Schmp. 172°, krystallisierte in feinen Nadeln.

3.760 mg Sbst.: 10.68 mg CO₂, 2.25 mg H₂O.

C₂₆H₂₆O₄. Ber. C 77.57, H 6.52. Gef. C 77.47, H 6.69.

Tetrahydro - 3.4,5.6 - dibenzphenanthren - dicarbonsäure - (9.10) - anhydrid (VI).

15 g des Maleinsäure-Adduktes V wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 13.5 g Brom in Eisessig versetzt. Das Brom wurde rasch entfärbt, und es setzte starke Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Das Chloroform wurde auf dem Wasserbade vertrieben, wobei das Anhydrid VI in kleinen gelben Blättchen krystallisierte. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin 13 g: Schmp. 282°.

8.017 mg Sbst.: 23.93 mg CO₂, 3.27 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 81.79, H 4.57. Gef. C 81.41, H 4.56.

500 mg Anhydrid VI wurden mit 6-n. KOH bis zur Entfärbung erhitzt und mit Wasser verdünnt. Beim Ansäuern fiel die Dicarbonsäure aus, die aber schon beim Abfiltrieren durch Gelbfärbung die teilweise Rückbildung von Anhydrid anzeigte.

14.8 mg Sbst. verbr. 0.20 ccm n/10-NaOH.

C₂₄H₁₆O₄. Ber. Mol.-Gew. 370. Gef. Mol.-Gew. 370.

Der mit Diazomethan gewonnene Methylester krystallisiert aus Alkohol in derben Prismen, Schmp. 243°.

4.245 mg Sbst.: 12.16 mg CO₂, 2.16 mg H₂O.

C₂₆H₂₂O₄. Ber. C 78.36, H 5.57. Gef. C 78.06, H 5.69.

Tetrahydro-3.4,5.6-dibenzphenanthren (VIII).

Die Decarboxylierung des Anhydrids VI gelingt durch Behandlung mit Chinolin und Kupferpulver. 1 g wurde mit 1 g Naturkupfer C in 30 ccm Chinolin 2 Stdn. gekocht, die Lösung mit Äther verdünnt und mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen wurde die Äther-Lösung verdampft und der ölige Rückstand im Vak. destilliert. Bei 180°/0.1 mm ging ein farbloses Öl über, das aus Petroläther (Sdp. 40—60°) in prächtigen derben Prismen krystallisierte, Schmp. 142°, Ausb. 650 mg.

4.748 mg Sbst.: 16.24 mg CO₂, 2.84 mg H₂O.

C₂₂H₁₈. Ber. C 93.59, H 6.41. Gef. C 93.29, H 6.69.

3.4,5.6-Dibenzphenanthren-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (VII).

Die Dehydrierung des Anhydrids VI wurde durch 2¹/₂-stdg. Erhitzen von 400 mg mit 150 mg 40-proz. Palladium-Tierkohle auf 300° erreicht. Anschließend wurde im Vak. sublimiert; dabei ging ein Gemisch roter und gelber Krystalle über. Die gelben, die unverändertes Ausgangsmaterial darstellten, wurden durch Herauslösen mit Chloroform abgetrennt. Der Rückstand wurde aus Pyridin umkrystallisiert; Ausb. 200 mg rote Nadelchen, Schmp. >360°.

4.811, 5.356 mg Sbst.: 14.57, 16.25 mg CO₂, 1.31, 1.49 mg H₂O.

C₂₄H₁₂O₃. Ber. C 82.76, H 3.45. Gef. C 82.60, 82.74, H 3.05, 3.11.

3,4,5,6-Dibenzphenanthren (X).

Am besten bewährt sich folgende Darstellungsweise: 2 g Anhydrid VI werden mit 2 g Kupferpulver, 5 g Ba(OH)₂ (entwässert) und 2 g Zinnchlorür (zur Vermeidung der weitergehenden Dehydrierung zu Benzperylen, s. u.) in Stickstoffatmosphäre im Metallbad auf etwa 400° erhitzt. Dabei geht ein dickes gelbliches Öl über. Der Rest destilliert anschließend im Vak. bei 190°/0.05 mm. Das Destillat (1.4 g), das neben dem aromatischen Kohlenwasserstoff noch etwas Tetrahydroprodukt enthält, wird mit 1 g Schwefel 1 Stde. auf 250—300° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit Benzol ausgekocht und der Benzolextrakt durch Schütteln mit Quecksilber (auf der Maschine) vom Schwefel befreit. Die Lösung, die sich gelegentlich von dem Sulfid nur schwer abtrennen läßt, wird zur Reinigung durch eine kurze Säule Aluminiumoxyd gegeben und mit Benzol nachgewaschen. Aus der klaren Lösung krystallisiert beim Einengen das Dibenzphenanthren X, das aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 177° erhalten wird. Ausb. 850 mg.

5.783 mg Sbst.: 19.95 mg CO₂, 2.65 mg H₂O.

C₂₂H₁₄. Ber. C 94.96, H 5.04. Gef. C 94.82, H 5.17.

1.12-Benzperylen (IX).

Unterläßt man beim Decarboxylieren und Dehydrieren den Zusatz von Zinnchlorür und das Arbeiten unter Stickstoff, so erhält man in guter Ausbeute neben wenig 3,4,5,6-Dibenzphenanthren 1.12-Benzperylen, das sich durch seine Schwerlöslichkeit und seinen hohen Siedepunkt leicht abtrennen läßt. Quadratische Blättchen aus Xylol, Schmp. 372°.

6.012 mg Sbst.: 21.05 mg CO₂, 2.38 mg H₂O.

C₂₂H₁₂. Ber. C 95.62, H 4.38. Gef. C 95.49, H 4.43.

Auch aus dem aromatischen Anhydrid VII bildet sich bei der Dehydrierung glatt 1.12-Benzperylen. Pikrat: Dunkelrote Nadeln, Schmp. 267°⁹⁾.

Oktahydro-picen-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (XV).

1.3 g Δ¹-Bisdialin-(2.2')⁴⁾ wurden mit 1.3 g Maleinsäureanhydrid in Xylol 1¹/₂ Stdn. zum Sieden erhitzt und das Xylol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mehrfach mit warmem Wasser ausgezogen, abfiltriert und mit Äther gewaschen. Ausb. 1.6 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Äther: Schmp. 217—218°.

3.201 mg Sbst.: 9.50 mg CO₂, 1.66 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.86, H 5.66. Gef. C 80.94, H 5.80.

Tetrahydro-picen-dicarbonsäure-(9.10)-anhydrid (XVI).

1 g des Kondensationsproduktes XV wurde in Chloroform gelöst und mit 0.9 g Brom in Eisessig umgesetzt. Beim Einengen krystallisierte das gelbe Anhydrid in Prismen. Ausb. 0.9 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther: Schmp. 309°.

4.351 mg Sbst.: 13.02 mg CO₂, 1.79 mg H₂O.

C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 81.79, H 4.57. Gef. C 81.61, H 4.60.

⁹⁾ E. Clar, B. 65, 846 [1932].

Picen (XVII).

750 mg Anhydrid wurden mit 1 g Kupferpulver und 3 g entwässertem Baryt im Metallbad auf etwa 400° erhitzt. Dabei destillierte ein farbloses Öl, das durch anschließende Vakuumdestillation vollständig vom Rückstand getrennt wurde. Es wurden 450 mg mit Krystallen durchsetztes Öl erhalten, das mit Palladium-Tierkohle 2 Stdn. auf 300° erhitzt wurde. Das entstandene Picen wurde abdestilliert und aus Xylol umkrystallisiert; Schmp. 364°, Ausb. 380 mg.

3.404 mg Sbst.: 11.82 mg CO₂, 1.62 mg H₂O.
 C₂₂H₁₄. Ber. C 94.96, H 5.04. Gef. C 94.70, H 5.32.

Oktahydro-1.2,5,6-dibenzphenanthren-dicarbonensäureanhydrid (XIX).

2 g Δ₁-Bisdialin-(1.2')⁴⁾ wurden mit 2 g Maleinsäureanhydrid in Xylol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser ausgezogen. Der feste Rückstand (2.4 g) krystallisierte aus Eisessig; dabei wurden zwei Fraktionen erhalten: Der leichter lösliche Anteil bildete rechtwinklig begrenzte flache Prismen, Schmp. 208°.

8.036 mg Sbst.: 23.74 mg CO₂, 4.02 mg H₂O.
 C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.86, H 5.66. Gef. C 80.57, H 5.60.

Der schwerer lösliche Anteil krystallisierte in schwach gelben Nadeln oder Säulen, Schmp. 236°.

7.544 mg Sbst.: 22.37 mg CO₂, 3.80 mg H₂O.
 C₂₄H₂₀O₃. Ber. C 80.86, H 5.66. Gef. C 80.87, H 5.64.

Tetrahydro-1.2,5,6-dibenzphenanthren-dicarbonensäureanhydrid (XX).

1.2 g des Kondensationsproduktes XIX, Schmp. 236°, wurde in Chloroform gelöst und mit 1.08 g Brom in Eisessig umgesetzt. Beim Einengen schied sich 1.1 g Anhydrid ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Benzol + Petroläther gelbe, sechsseitige Platten, Schmp. 228—229°, bildete.

8.440 mg Sbst.: 25.23 mg CO₂, 3.49 mg H₂O.
 C₂₄H₁₆O₃. Ber. C 81.79, H 4.57. Gef. C 81.53, H 4.63.

1.2,5,6-Dibenzphenanthren (XXI).

700 mg des Anhydrids XX wurden mit 1 g Kupferpulver und 3 g entwässertem Baryt im Metallbad auf etwa 400° erhitzt. Dabei destillierte ein gelbliches Öl, das durch Vakuumdestillation völlig vom Rückstand getrennt wurde (420 mg). Das Öl wurde mit Palladium-Tierkohle 2 Stdn. auf 300° erhitzt und das Dehydrierungsprodukt im Hochvakuum abdestilliert. Das so erhaltene klare Öl krystallisierte aus Methanol + Wasser in Nadeln vom Schmp. 122°; Ausb. 310 mg.

4.862 mg Sbst.: 16.88 mg CO₂, 2.27 mg H₂O.
 C₂₂H₁₄. Ber. C 94.96, H 5.04. Gef. C 94.69, H 5.22.